



01-16-01

GAU 1753

PATENT
514425-3732

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s) : Osan et al.
U.S. Serial No. : 09/331,729
U.S. Filing Date : August 26, 1999
For : **TONER FOR DEVELOPMENT OF
ELECTROSTATICALLY CHARGED IMAGE
CONTAINING POLYOLEFIN RESIN HAVING
CYCLIC STRUCTURE**

8/w.m.
2/2/00

Examiner : Janis L. Dote
Group Art Unit : 1753

745 Fifth Avenue
New York, New York 10151

EXPRESS MAIL

Mailing Label Number: EL742673497US

Date of Deposit: January 12, 2001

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" Service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to: Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231.

Charles Jackson
(Typed or printed name of person mailing paper or fee)

Charles Jackson
(Signature of person mailing paper or fee)

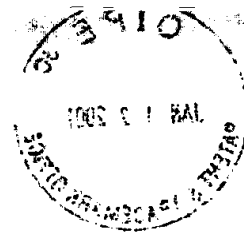
RECEIVED
JAN 12 2001
TECHNOLOGY CENTER 1700

COMMUNICATION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

Further to the Amendment filed December 8, 2000, enclosed is a verified English translation of Japanese Priority Document No. WO98/29783 filed December 25, 1997.




Any additional fee occasioned by this paper, including with respect to the claim
Amendment herewith and the Petition for Extension of Time, or any overpayment in those fees,
may be charged or credited to Deposit Account No. 50-0320.

Respectfully submitted,

FROMMER LAWRENCE & HAUG LLP

By: _____


Grace L. Parr
Reg. No. 39,440
TEL: (212) 588-0800
FAX: (212) 588-0500

123

123



GREGOR HARTMANN
JAPANESE-ENGLISH TRANSLATION
137 OAK STREET
RIDGEWOOD, NEW JERSEY 07450-2508
Voice: 201-445-2263 Fax: 201-445-5025

TRANSLATION from Japanese to English

CERTIFICATE OF ACCURACY

I swear that I am a translator of the Japanese and English languages, a professional provider of translations, accredited by the American Translators Association for Japanese to English translation;

that I am thoroughly familiar with these languages and have carefully made and verified the attached translation from the original document in the Japanese language, to wit:

WO98/29783 – Toner for Electrostatic Image Development Containing Polyolefin Resin
Having Cyclic Structure

and that the attached translation is a true and correct English version of the original to the best of my knowledge and belief.



Gregor Hartmann

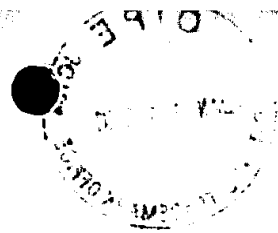
Jan. 11 2001

Date

TECHNOLOGY CENTER 1700

JAN 22 2001

RECEIVED



11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964

11-1-1964



SPECIFICATION

PCT/JP97/04848

RECEIVED
JAN 22 2001
TECHNOLOGY CENTER 1100

Toner for Electrostatic Image Development
Containing Polyolefin Resin Having Cyclic Structure

The present invention pertains to toner for electrostatic image development. More specifically, it pertains to a toner with superior fixability, anti-spent toner effect, excellent transparency, and image sharpness when fixing dry one-component magnetic toner, dry one-component nonmagnetic toner, wet two-component toner, dry composite toner, wet-dry toner, and liquid toner.

The present invention also pertains to the aforesaid toner applied to copiers, printers, fax machines, color copiers, color laser copiers, and high-speed electrophotographic printing machines.

The spread of office automation involving electrostatic image development copiers and printers has increased demand for copied images with high quality, namely good sharpness, optical transparency, and fixability.

Given this situation, in Japanese Patent Application Hei 7-354063 (submitted December 29, 1995), which was unpublished when the present application was submitted, the inventors described using a polyolefin resin having a cyclic structure as a binder resin for toner for hot-roller-type electrostatic image development copiers and printers and making the content of the aforesaid high-viscosity polyolefin resin less than 50 wt.% based on the whole binder resin, and thereby resolving or improving the aforesaid problems and obtaining sharp high-quality copied images with superior fixability, optical transparency, and anti-spent toner properties. These features were realized when used for color toner.

Nevertheless, the aforesaid invention was not able to achieve a wide nonoffset temperature range sufficient for practical use, and it did not achieve sufficient high-speed fixability for application to the continuing acceleration of copy speeds.

Also, a variety of fixing methods are employed for fixing a toner image to ordinary paper or OHP film, etc., such as hot roller fixing, hot belt fixing, pressure fixing, radiated heat fixing, flash fixing, etc., but demands for energy conservation are



100-100000

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

increasing, as symbolized by the recent Energy Star regulations, and there is strong demand for development of a toner that can be fixed at low temperature and low pressure. Therefore the thermal characteristics and mechanical characteristics of a conventional styrene alkyl resin, polyester resin, or the polyolefin resin having a cyclic structure described in Japanese Patent Application Hei 7-354063 are such they cannot be applied to future low temperature and low pressure [fixing]. These resins also have the defect that if their thermal characteristics are improved the toner's storage stability deteriorates.

Incidentally, Table 1 shows the general formulations for toner for electrostatic image development copiers and printers.

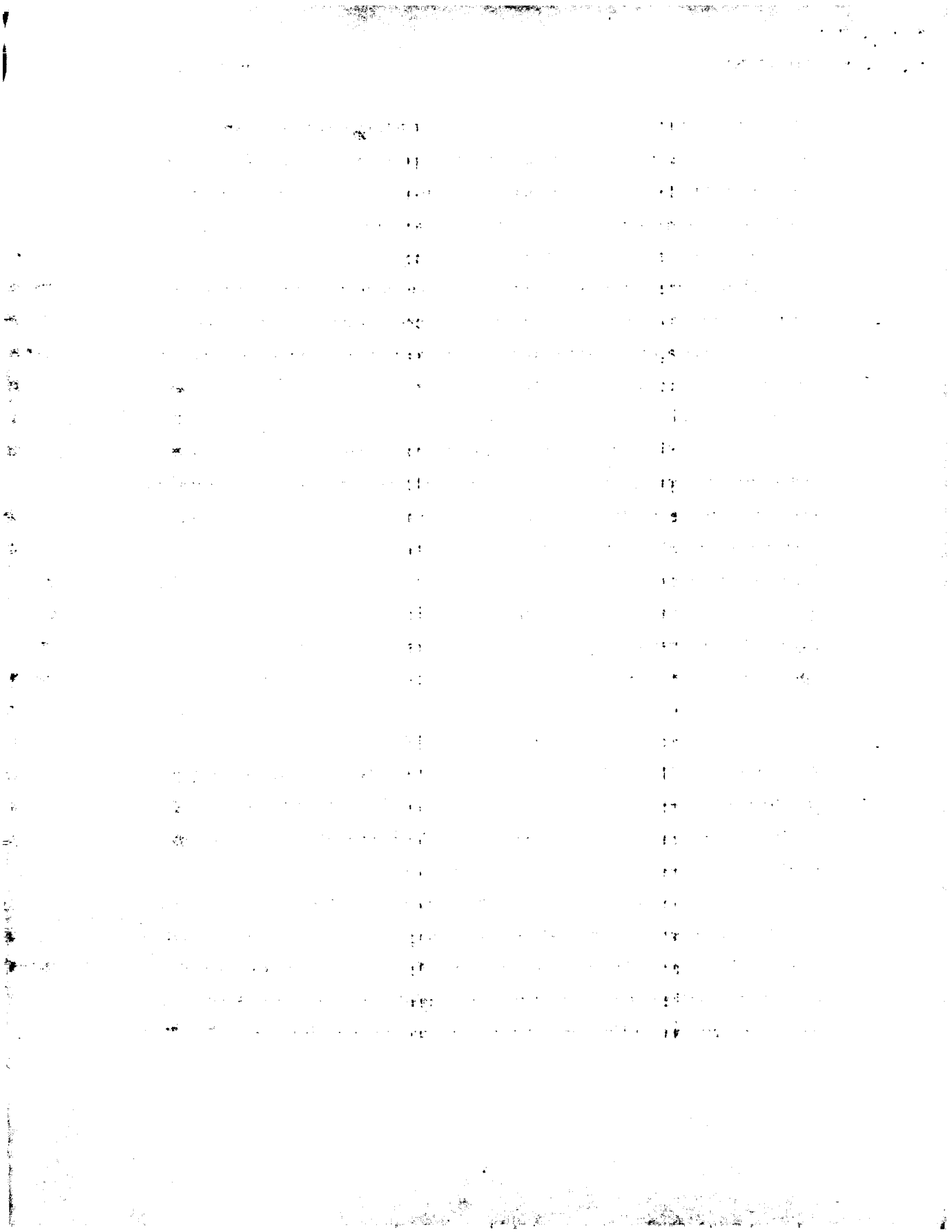
Table 1. Toner General Formulations

(Unit: wt.%)

	Binder Resin	Colorant	Charge Control Agent	Functional Additive	Magnetic Powder	Solvent
Dry two-component type	50~100	0~20	0~10	0~20	---	---
Dry nonmagnetic one-component type	50~100	0~20	0~10	0~20	---	---
Dry magnetic one-component type	0~100	0~20	0~10	0~20	0~60	---
Dry composite type	50~100	0~20	0~10	0~20		
Wet-dry toner	15~50	0~10	0~5	0~10	---	50~70
Liquid toner	15~50	0~10	0~5	0~10	---	50~70

The issue of the present invention is to provide a toner in a dry two-component, dry nonmagnetic one-component, dry magnetic one-component, dry composite, wet-dry, and liquid toner developing agent that, in addition to the effect achieved in Japanese Patent Application Hei 7-354063, achieves a wide nonoffset temperature range sufficient for practical use, has fixability sufficient for high-speed copying, and as a result has a higher quality copy image, i.e. fixability, optical transparency, and sharpness, in electrostatic image development copiers and printers.

This issue is resolved by using a binder resin that includes at least a polyolefin resin having a cyclic structure as a binder resin; the polyolefin resin having a cyclic structure consists of a resin or resin fraction having a number-average molecular weight (Mn) less than 7,500 as measured by GPC and a resin or resin fraction having a GPC number-average molecular weight of 7,500 or higher. Moreover, in this polyolefin resin



having a cyclic structure the content of a resin or resin fraction having an intrinsic viscosity (i.v.) ≥ 0.25 dl/g and a heat deformation temperature (HDT) of 70°C or higher as measured by the DIN 53461-B method and a number-average molecular weight (M_n) of 7,500 or higher as measured by GPC and a weight-average molecular weight (M_w) of 15,000 or higher is less than 50 wt.% based on the whole binder resin.

Therefore the present invention pertains to an electrostatic image development toner whose main components are a binder resin, colorant, functional additive (usually wax as a releasing agent) and charge control agent; the electrostatic image development toner is characterized in that the aforesaid binder resin includes the aforesaid polyolefin resin having a cyclic structure under the aforesaid parameters.

The polyolefin resins having a cyclic structure used here are copolymers of cyclic and/or polycyclic compounds having at least one double bond, such as α -olefins such as ethylene, propylene, butylene, etc. (acyclic olefins, in a broad sense) and cyclohexene, norbornene, tetracyclodecane (TCD), and dicyclopentadiene (DCPD). These are colorless and transparent and have high light transmittance. This polyolefin resin having a cyclic structure is a polymer obtained by a polymerization method using a catalyst such as a metallocene catalyst, Ziegler catalyst and metathesis polymerization (metathese polymerization), i.e. a double bond opening and a ring-opening polymerization reaction.

Examples of the synthesis of this polyolefin resin having a cyclic structure are disclosed in Japanese Laid-open Patent Application Hei 5-339327, Japanese Laid-open Patent Application Hei 5-9223, Japanese Laid-open Patent Application Hei 6-271628, the specification of European Laid-open Patent Application (A) No. 203799, the specification of European Laid-open Patent Application (A) No. 407870, the specification of European Laid-open Patent Application (A) No. 283164, the specification of European Laid-open Patent Application (A) No. 156464, Japanese Laid-open Patent Application Hei 7-253315, etc. According to these, one or more cycloolefin monomers is polymerized with one or more acyclic olefin monomers, depending on the circumstances, in the presence of a catalyst consisting of at least one type of metallocene consisting of zirconium or hafnium and a cocatalyst such as aluminoxane, etc. at

00

1

2

3

4

5

6

7

8

9

0

1

2

3

4

5

6

7

8

9

0

1

2

3

4

5

6

7

8

9

0

1

00

1

2

3

4

5

6

7

8

9

0

1

2

3

4

5

6

7

8

9

0

1

2

3

4

5

6

7

8

9

0

1

2

-78~150°C, preferably 20~80°C, and pressure 0.01~64 bars. Other useful polymers are described in European Laid-open Patent Application (A) No. 317262; a copolymer of hydrogenated polymer and styrene and dicyclopentadiene can also be used.

A metallocene catalyst becomes activated if the metallocene catalyst is dissolved in an inactive aliphatic or aromatic hydrocarbon, so the metallocene catalyst is dissolved in toluene, for example, and undergoes preliminary activation and reaction in the solvent.

Important COC properties are the softening point, melting point, viscosity, dielectric characteristics, anti-offset window (anti off set window), and transparency. These can be beneficially adjusted by selecting monomer/comonomer, the ratio between monomers in a copolymer, molecular weight, molecular weight distribution, hybrid polymer, blend, and additives.

Also, the reaction charge mole ratio between acyclic olefin and cycloolefin can be modified over a wide range depending on the polyolefin resin having a cyclic structure that is the goal. It is preferably adjusted to 50:1~1:50; especially preferred is 20:1~1:20.

If a total of two types of compounds are charged and reacted as the copolymerization components—ethylene as the acyclic olefin and norbornene as the cycloolefin—the glass transition point (T_g) of the polyolefin resin having a cyclic structure that is the reaction product is strongly affected by their charge ratio, and T_g has a tendency to rise as norbornene content increases. For example, if the norbornene charge composition ratio is about 60 wt.%, T_g is essentially 60~70°C.

Physical property values such as number-average molecular weight are adjusted as is known from the literature.

The polyolefin resin having a cyclic structure used in the present invention that is colorless and transparent and has high optical transparency may be a mixture of a low viscosity resin with number-average molecular weight less than 7,500 as measured by GPC, preferably from 1,000 to less than 7,500, more preferably from 3,000 to less than 7,500, and a weight-average molecular weight less than 15,000, preferably from 1,000 to less than 15,000, more preferably from 4,000 to less than 15,000, i.v. (intrinsic viscosity) <0.25 dl/g, and T_g preferably <70°C and a high viscosity resin with number-average molecular weight of 7,500 or higher as measured by GPC, preferably from 7,500 to 50,000, a weight-average molecular weight of 15,000 or higher, preferably from 50,000

1.

2.

3.

4.

5.

6.

7.

8.

9.

10.

11.

12.

13.

14.

15.

16.

17.

18.

19.

20.

21.

22.

23.

24.

25.

26.

27.

28.

29.

30.

31.

32.

33.

34.

35.

36.

37.

38.

39.

40.

41.

42.

43.

44.

45.

46.

47.

48.

49.

50.

51.

52.

53.

54.

55.

56.

57.

58.

59.

60.

to 500,000, and i.v. ≥ 0.25 dl/g. Or the polyolefin resin having a cyclic structure may have a molecular weight distribution with one peak and a resin fraction with a number-average molecular weight of less than 7,500 and a resin fraction with a number-average molecular weight of 7,500 or higher, or it may have two or more peaks, among which the resin fraction with one peak has a number-average molecular weight of less than 7,500 and the resin fraction with the other peak has a number-average molecular weight of 7,500 or higher. When the polyolefin resin having a cyclic structure is a mixture of components with various differing number-average molecular weights, etc., resin fraction refers to each resin component before mixing; in other cases it refers to fractionated resins in the final synthesis product identified by an appropriate means such as the GPC method, etc. Furthermore, if these resin fractions are monodisperse or close to monodisperse, having M_n of 7,500 means that M_w is essentially equivalent to 15,000.

A high molecular weight/low molecular weight polyolefin resin having a cyclic structure has the aforesaid number-average molecular weight M_n , weight-average molecular weight M_w , and intrinsic viscosity i.v., so M_w/M_n , which is used as a measure expressing the dispersion of the molecular weight distribution, is only 1~2.5. That is, it is monodisperse or close to monodisperse, so its heat response properties are fast, and a toner with strong fixing strength can be manufactured, and it can be fixed at low temperature and low pressure, and this contributes to toner storage stability, uniform spent toner properties and charge distribution, and electrical stability that makes charge/discharge efficiency constant. Particularly when the low viscosity resin is monodisperse or close to monodisperse the toner's so-called heat response properties of instantaneous melting and solidifying are more improved, which is preferable.

Also, the aforesaid high and low viscosity polyolefin resin having a cyclic structure is colorless and transparent and has high optical transparency, so an azo pigment permanent rubin F6B (made by Hoechst), for example, was added, and sufficiently kneaded, and then made into a sheet using a press, and its superior transparency was confirmed, so it can be sufficiently applied to color toner too. Also, this resin has a very small heat of fusion as measured by the DSC method, so one can expect to greatly reduce the amount of energy consumed in fixing.

Also, the high viscosity polyolefin resin having a cyclic structure has the aforesaid physical properties, so compared to the low viscosity resin it contributes structural viscosity to the toner, thereby increasing the anti-offset effect and improving adhesion to the substrate being copied on, i.e. paper or film.

However, if the amount of high viscosity resin used is 50 wt.% or greater based on the whole binder resin, its uniform kneading properties are greatly reduced, and this creates problems in toner performance. That is, it is not possible to obtain high quality, i.e. a sharp image with strong fixing strength and superior heat response.

The present invention's electrostatic image development toner has a binder resin that includes at least a polyolefin resin having a cyclic structure, and moreover uses polyolefin resins having a cyclic structure that have both the aforesaid low viscosity and high viscosity, so the nonoffset temperature range is wide at both high temperatures and low temperatures, and fixability in high-speed copying is increased, and low temperature and low pressure fixability are simultaneously improved.

The aforesaid low viscosity polyolefin resin with number-average molecular weight less than 7,500 contributes to widening the nonoffset temperature range at low temperatures, and the aforesaid high viscosity polyolefin resin with number-average molecular weight 7,500 or higher contributes to widening the nonoffset temperature range at high temperatures, but here to more effectively widen the nonoffset temperature range at high temperatures there should be a high viscosity polyolefin resin with number-average molecular weight 20,000 or higher. The content ratio of the polyolefin resins having a cyclic structure with number-average molecular weight less than 7,500 and molecular weight range 7,500 or higher based on the whole binder resin is preferably 0.5 weight parts or more for both, and more preferably 5 weight parts or more for both when the whole binder resin is 100 weight parts. Furthermore, if the content of both is less than 0.5 weight parts an offset temperature range wide enough for practical use cannot be obtained.

Also, if the polyolefin resin having a cyclic structure consists of a low viscosity polyolefin resin having a cyclic structure with number-average molecular weight less than 7,500 and a high viscosity polyolefin resin having a cyclic structure with number-average molecular weight 25,000 or higher, we decided that adding a medium viscosity

1	1	1
2	2	2
3	3	3
4	4	4
5	5	5
6	6	6
7	7	7
8	8	8
9	9	9
10	10	10
11	11	11
12	12	12
13	13	13
14	14	14
15	15	15
16	16	16
17	17	17
18	18	18
19	19	19
20	20	20
21	21	21
22	22	22
23	23	23
24	24	24
25	25	25
26	26	26
27	27	27
28	28	28
29	29	29
30	30	30
31	31	31
32	32	32
33	33	33
34	34	34
35	35	35
36	36	36
37	37	37
38	38	38
39	39	39
40	40	40
41	41	41
42	42	42
43	43	43
44	44	44
45	45	45
46	46	46
47	47	47
48	48	48
49	49	49
50	50	50
51	51	51
52	52	52
53	53	53
54	54	54
55	55	55
56	56	56
57	57	57
58	58	58
59	59	59
60	60	60
61	61	61
62	62	62
63	63	63
64	64	64
65	65	65
66	66	66
67	67	67
68	68	68
69	69	69
70	70	70
71	71	71
72	72	72
73	73	73
74	74	74
75	75	75
76	76	76
77	77	77
78	78	78
79	79	79
80	80	80
81	81	81
82	82	82
83	83	83
84	84	84
85	85	85
86	86	86
87	87	87
88	88	88
89	89	89
90	90	90
91	91	91
92	92	92
93	93	93
94	94	94
95	95	95
96	96	96
97	97	97
98	98	98
99	99	99
100	100	100

polyolefin resin having a cyclic structure with number-average molecular weight 7,500 or higher and less than 25,000 in order to increase the compatibility of these high and low viscosity component resins is effective in providing a continuous nonoffset width.

That is, it is also a useful embodiment of the present invention if the binder resin includes at least a polyolefin resin having a cyclic structure, and this polyolefin resin having a cyclic structure consists of resins or resin fractions with three separate molecular weight ranges as measured by GPC: Mn less than 7,500, from 7,500 or higher to less than 25,000, and 25,000 or higher. Here the resin fraction constituting each of the aforesaid molecular weight ranges may be a resin having a molecular weight distribution with one or two peaks divided into fractions with the aforesaid three separate molecular weight ranges as expressed by Mn, or a resin whose molecular weight distribution has three or more peaks from mixing, etc. having at least one molecular weight peak in each of the aforesaid molecular weight ranges respectively.

The ratio of the aforesaid intermediate viscosity polyolefin resin or resin fraction for increasing compatibility should be 1 weight part or greater, preferably 5 weight parts or greater, when the whole binder resin is 100 weight parts.

In the present invention a toner that mixes a polyolefin resin consisting of a resin or resin fraction with Mn ranges both less than 7,500 and 7,500 or greater with another resin and uses it as a binder resin achieves high quality, namely superior fixing strength and sharp images. Other resins are polyester resin, epoxy resin, polyolefin resin, vinyl acetate copolymers, vinyl acetate copolymers [sic], styrene-acrylic resin, or other acrylic resins individually or as mixtures or hybrid polymers of the aforesaid polymers. In this case, if the whole binder resin is 100 weight parts, the use ratio of polyolefin resin having a cyclic structure and the other resin in the binder resin should be 1~100, preferably 20~90, more preferably 50~90 weight parts for the former and 99~0, preferably 80~10, more preferably 50~10 weight parts for the latter. It is difficult to achieve high quality images if the former amounts to less than one weight part.

Introducing a carboxyl group to the polyolefin resin having a cyclic structure improves compatibility with other resins and increases pigment dispersion. In addition it also increases adhesion with the paper or film that is the copying substrate and increases

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350	1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440	1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450	1451	1452	1453	1454	1455	1456	1457	1458	1459	1460	1461	1462	1463	1464	1465	1466	1467	1468	1469	1470	1471	1472	1473	1474	1475	1476	1477	1478	1479	1480	1481	1482	1483	1484	1485	1486	1487	1488	1489	1490	1491	
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	--

fixability. A two-stage polymerization method in which first the polyolefin resin having a cyclic structure is polymerized and then a carboxyl group is introduced is advantageous.

There are at least two methods of introducing this carboxyl group. One is the melt air oxidation method, in which an alkyl group such as a methyl group, etc. at the end of a resin is oxidized, and a carboxyl group is formed. However, with this method a polyolefin resin having a cyclic structure synthesized by a metallocene catalyst undergoes almost no branching, so it is difficult to introduce many carboxyl groups. The other method is to add a peroxide to the resin and to react some of the created radicals with maleic anhydride, its esters, its derivatives, amides, and other polar unsaturated compounds. This method theoretically can introduce many carboxyl groups into the resin, but when the introduction ratio becomes large the resin yellows and transparency becomes bad. Therefore when the application is toner, maleic anhydride should be introduced in the amount of 1~15% by weight based on the binder. The same sort of improvements can also be achieved by introducing hydroxyl groups or amino groups by known methods.

Also, toner fixability can be improved by introducing a crosslink structure into the polyolefin resin having a cyclic structure. One method of introducing this crosslink structure is to add a diene monomer such as norbornadiene, cyclohexadiene, etc. to the acyclic olefin and cycloolefin and react them and obtain a polyolefin with a three-dimensional cyclic structure. With this method the resin is functionalized by giving it a crosslink structure, either by a known chemical reaction such as oxidation, epoxidation, etc. to give it an active end without using a crosslinking agent or by adding a crosslinking agent.

Another method is to add a metal such as zinc, copper, calcium, etc. to a polyolefin resin having a cyclic structure with a carboxyl group introduced as described above, and then mix and melt it with a screw, etc., and give [the resin] a crosslink structure by homogeneously dispersing [the metal] as tiny particles in the resin and making an ionomer. Ionomer technology itself is disclosed (specification of U.S. Patent No. 4,693,941) as a terpolymer that includes a carboxyl group that can be partially or completely neutralized in a divalent metal salt form with the object of achieving toughness, for example, and is reported in Japanese Laid-open Patent Application Hei 6-

500348 (PCT), for the same object as above, as molded polyester resin including an unsaturated carboxylic acid ionomer; its carboxyl groups are about 20~80% neutralized with zinc, cobalt, nickel, aluminum or copper (II).

A known functional additive is used in the inventive toner in order to improve its anti-offset properties, but adding wax to additionally improve its performance is thought to be effective. Such polar waxes are amide wax, carnauba wax, higher fatty acids and their esters, higher fatty acid metal soaps, partially saponified higher fatty acid esters, and higher fatty acid alcohols; nonpolar waxes are polyolefin wax and paraffin wax. At least one type of wax can be selected from among these and used as a functional additive.

That is, a polar wax is believed to operate as an external lubricant due to the polarity difference with the aforesaid polyolefin resin, which is nonpolar, and a nonpolar polyolefin wax or the like is believed to function as an external lubricant because of easy surface migration caused mainly by its low molecular weight, and these contribute to improving nonoffset properties.

The inventive electrostatic image development toner can be obtained by adding a colorant, charge control agent, and functional additive and other additives as necessary to the aforesaid binder resin, and applying a conventional known method such as extrusion forming, kneading, pulverization, sifting, etc., and additionally adding a flowing agent, lubricant, etc.

In this case the colorant used can be a conventional known one such as carbon black, diazo yellow, phthalocyanine blue, quinacridone, carmine 6B, monoazo red, perylene, etc.

Also, the charge control agent used can be a conventional known one such as Nigrosine dyes, fatty acid modified Nigrosine dyes, metallized Nigrosine dyes, metallized fatty acid modified Nigrosine dyes, chromium complexes of 3,5-di-tert-butylsalicylic acid, quaternary ammonium salts, triphenylmethane dyes, azochromium complexes, etc.

In addition, a flowing agent such as colloidal silica, aluminum oxide, titanium oxide, etc. and a lubricant comprising a fatty acid metal such as barium stearate, calcium stearate, barium laurate, etc. can be added to the inventive toner.

The inventive toner can be used as a dry one-component magnetic toner, dry one-component nonmagnetic toner, wet two-component toner, dry composite toner, wet-dry toner, and liquid toner. In addition, the present invention is applicable to copiers, printers, fax machines, and high-speed electrophotographic printing machines, and as a full color toner is applicable to color copiers, color laser copiers, and color laser printers.

Embodiments

Below, the present invention will be described in more detail by reference to Embodiments and Comparative Examples.

The methods of measuring the physical properties of the polyolefin resin having a cyclic structure used in the present invention are as follows.

GPC Measurement Conditions for Measuring Molecular Weight:

Molecular weight conversion method: Using polyethylene standard

Column used: Jordi-Saeule 500×10 linear

Mobile phase: 1,2-dichlorobenzene (135°C)
(flow speed 0.5 mL/minute)

Detector: Differential refractometer

Intrinsic Viscosity Measurement Method:

Intrinsic viscosity at 135°C when 1.0g resin is homogeneously dissolved in decalin 100 mL.

Toner Preparation Method 1

Dry nonmagnetic one-component and dry two-component toner: 1 wt.% charge control agent (Copy Charge NX, Hoechst), 4 wt.% amide wax (BNT, Nippon Seika), 0.5 wt.% aerosol silica (HDK-H2000, Wacker Chemie), 5 wt.% magenta pigment (permanent rubin F6B, Hoechst) as a colorant, and 89.5 wt.% binder resin were mixed, and melt kneaded at 130°C by a two roll mill, then cooled and solidified. This was made into a coarse powder, and then made into fine particles using a jet mill and sifted, to make toner with average particle size about 10 μm .

Toner Preparation Method 2

Dry magnetic one-component toner: 40 wt.% magnetic powder (BL100, Titan Industries), 1 wt.% charge control agent (Copy Charge NX, Hoechst), 4 wt.% wax (BNT, Nippon Seika), 0.5 wt.% aerosol silica (HDK-H2000, Wacker Chemie), 2.0 wt.% calcium carbonate (Shiraishi Calcium) as an extender pigment and structural viscosity improver, and 52.5 wt.% binder resin were mixed, and melt kneaded at 130°C by a two roll mill, then cooled and solidified. This was made into a coarse powder, and then made into fine particles using a jet mill and sifted, to make toner with average particle size about 10 μ m.

Toner Preparation Method 3

Wet composite toner: 1 wt.% charge control agent (Copy Charge NX, Hoechst), 4 wt.% wax (BNT, Nippon Seika), 0.5 wt.% aerosol silica (HDK-H2000, Wacker Chemie), 5 wt.% magenta pigment (permanent rubin F6B, Hoechst) as a colorant, and a monomer component equivalent to 89.5 wt.% binder resin when polymerized were mechanically dispersed and mixed, and made into toner with average particle size about 10 μ m by interfacial polymerization.

Toner Preparation Method 4

Wet-dry toner: 40 wt.% toner obtained using the dry polymerization formulation was mixed with 60 wt.% electrolytic solution (Isopar-H, Exxon), and kneaded in a sand mill to make toner.

Toner Preparation Method 5

Liquid toner: 1 wt.% carbon black (MA-7, Mitsubishi Chemicals) as a colorant, 0.5 wt.% charge control agent (Reflex Blue R51, Hoechst), and 98.5 wt.% binder resin [were combined], and 40 wt.% of this was mixed with 60 wt.% electrolytic solution (Isopar-H, Exxon), and kneaded in a sand mill to make toner.

Table 1

Embodiment or Comparative Example No.	Toner Preparation Method	Binder Resin Formulation			
		Sample No.	Wt. %	Sample No.	Wt. %
Embodiment 1	1 and 3	1	89.5	---	---
Embodiment 2	1 and 3	1	60	2	29.5
Embodiment 3	1 and 3	1	60	7	29.5
Embodiment 4	1 and 3	3	89.5	---	---
Embodiment 5	1 and 3	3	60	7	29.5
Embodiment 6	1 and 3	5	89.5	---	---
Embodiment 7	1 and 3	5	60	7	29.5
Embodiment 8	1 and 3	1	60	2	14.5
Embodiment 9	2	1	52.5	---	---
Embodiment 10	2	1	30	2	22.5
Embodiment 11	2	1	30	7	22.5
Embodiment 12	2	1	30	8	22.5
Embodiment 13	2	3	52.5	---	---
Embodiment 14	2	3	30	7	22.5
Embodiment 15	2	3	30	8	22.5
Embodiment 16	2	5	52.5	---	---
Embodiment 17	2	5	30	7	22.5
Embodiment 18	2	5	30	8	22.5
Embodiment 19	2	1	30	2	11
Embodiment 20	4 and 5	1	39.4	---	---
Embodiment 21	4 and 5	1	24	2	15.4
Embodiment 22	4 and 5	1	23	7	15.4
Embodiment 23	4 and 5	1	24	8	15.4
Embodiment 24	4 and 5	3	39.4	---	---
Embodiment 25	4 and 5	3	24	7	15.4
Embodiment 26	4 and 5	3	24	8	15.4
Embodiment 27	4 and 5	5	39.4	---	---
Embodiment 28	4 and 5	5	24	7	15.4
Embodiment 29	4 and 5	5	24	8	15.4
Embodiment 30	4 and 5	1	24	2	7.4
Comp. Exp. 1	1 and 3	7	89.5	---	---
Comp. Exp. 2	1 and 3	8	89.5	---	---
Comp. Exp. 3	2	7	52.5	---	---
Comp. Exp. 4	2	8	52.5	---	---
Comp. Exp. 5	4 and 5	7	39.4	---	---
Comp. Exp. 6	4 and 5	8	39.4	---	---

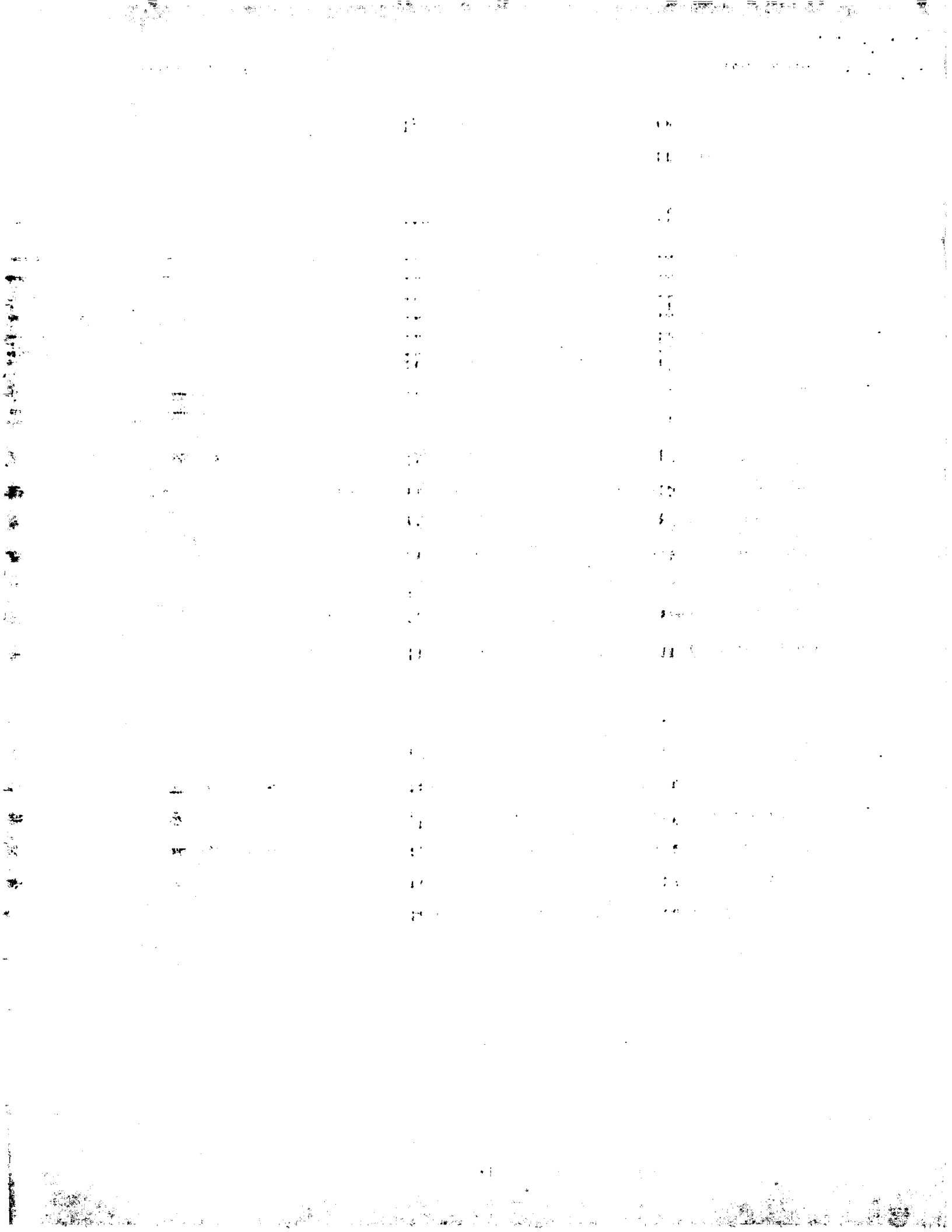


Table 2 shows the basic physical properties of the cyclic polyolefin resin used in the present invention.

Table 2: Basic Physical Properties

Sample No.	Name	Mw	Mn	i.v.	HDT	Mw/Mn	Tg
1	MT 845	6250	3350	0.19	<70	1.9	61
2	MT 854	66100	27700	1.39	≥70	2.4	66
3	T-745'-MO	6800	3400	<0.25	<70	2.0	78
5	T-745'-CL	12000	3900	<0.25	<70	3.5	76
7	Tuftone NE 2155: Polyester resin made by Kao, Inc.						
8	MC 100: Styrene acrylic resin made by Nippon Carbide Industries						
9	MT849	40100	22200	0.7	≥70	1.8	65
10	T-745	7000	3800	0.19	<70	1.8	68

Tg: Glass transition point

Sample No. 1 (MT845, No. 2 (MT854), and No. 9 (MT849 were cyclic polyolefin resins with low viscosity, high viscosity, and medium viscosity respectively.

Sample No. 3 (T-745'-MO): Sample No. 10 (-745), which was a binary copolymer of ethylene and norbornene, was reacted with peroxide and 7 wt.% maleic anhydride based on the T-745 to introduce a carboxyl group.

Sample No. 5 (T-745'-CL): Sample No. 3 (T-745'-MO, which had a carboxyl group introduced, had about 70% of the carboxyl groups neutralized with zinc to make an ionomer.

Tuftone NE 2155: Tg = 65°C.

MC100: Tg = 69°C, Mw = 53000, Mn = 23000, Mw/Mn = 2.3

Toners prepared by the aforesaid toner preparation methods 1, 2, and 3 were fed into a commercially available electrophotographic copier (Canon PC100) and their performance was tested. Toners prepared by the aforesaid toner preparation methods 4 and 5 were fed into a commercially available electrophotographic copier (Ricoh FT500i) and their performance was tested. Table 3 summarizes the results.

Table 3

	Fixability 10 pages/min	Image Sharpness		Optical Transparency 624 nm	Spent Toner Properties	Nonoffset Properties
		Fine Line Resolution	Gray Scale			
Embodiment 1	O	O	O	O	O	Δ
Embodiment 2	O	O	O	O	O	O
Embodiment 3	O	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
Embodiment 4	OO	O	O	O	O	Δ
Embodiment 5	OO	O	O	O	O	Δ
Embodiment 6	OO	O	O	O	O	O
Embodiment 7	OO	Δ	Δ	Δ	Δ	O
Embodiment 8	OO	O	O	O	O	OO
Embodiment 9	O	O	O	----	O	Δ
Embodiment 10	O	O	O	----	O	O
Embodiment 11	O	O	O	----	Δ	Δ
Embodiment 12	O	O	O	----	Δ	Δ
Embodiment 13	OO	O	O	----	O	Δ
Embodiment 14	OO	O	O	----	O	Δ
Embodiment 15	OO	O	O	----	O	Δ
Embodiment 16	OO	O	O	----	O	O
Embodiment 17	OO	O	O	----	Δ	O
Embodiment 18	OO	O	O	----	Δ	O
Embodiment 19	OO	O	O	O	O	OO
Embodiment 20	O	O	O	----	O	Δ
Embodiment 21	O	O	O	----	O	O
Embodiment 22	O	O	O	----	----	Δ
Embodiment 23	O	O	O	----	----	Δ
Embodiment 24	OO	O	O	----	----	Δ
Embodiment 25	OO	O	O	----	----	Δ
Embodiment 26	OO	O	O	----	----	Δ
Embodiment 27	OO	O	O	----	----	O
Embodiment 28	OO	O	O	----	----	O
Embodiment 29	OO	O	O	----	----	O
Embodiment 30	OO	O	O	O	O	OO
Comp. Exp. 1	X	Δ	Δ	O	X	X
Comp. Exp. 2	X	X	X	X	X	X
Comp. Exp. 3	X	O	O	----	X	X
Comp. Exp. 4	X	O	O	----	X	X
Comp. Exp. 5	X	O	O	----	X	X
Comp. Exp. 6	X	O	O	----	X	X

Embodiments 1~8 and 20~30 and Comparative Examples 1, 2, 5, and 6 used two toner preparation methods, but had the same toner composition and resin skeleton, so the evaluation item results are identical.

Evaluation Methods and Decision Criteria

1) Fixability

The toners prepared with the respective formulations were each used for copying onto recycled paper at a rate of 10 copies/minute for copying speed and a temperature range of 110~140°C as the fixing temperature, with the temperature raised in 10°C increments, and the resulting copy samples were rubbed 10 times using a Southerland abrasion tester. The load when doing so was 40 g/cm². The samples were measured for printing density using a Macbeth reflection densiometer. A scale was used in which when even one of the measured values at the respective temperatures was <65% the symbol X was assigned; 65 to <75% was assigned Δ, 75 to <85% was assigned O, and 85% or higher was assigned OO.

2) Image Sharpness

Samples copied onto recycled paper using the toners prepared with the respective formulations were measured using Data Quest image samples. The criteria were resolution of fine lines and gray scale in the copied images. Fine line resolution of 200 dots/inch or less was graded X, 201~300 dots/inch was graded Δ, and 301 dots/inch or more was graded O. For gray scale the reflection density ratio between the sample image and the copied image was measured at each step on the gray scale; less than 65% was graded X, 65 to <75% was graded Δ, and 75% or higher was graded O.

3) Optical Transparency

Sheet-like samples with film thickness 100 μm each were prepared using magenta toner prepared with embodiment and comparative example formulations. The optical transparency of each sample was measured using a spectral filter with a peak at 624 nm. Transmittance of <8% at 624 nm was graded X, 8 to <11% was graded Δ, and 11% or higher was graded O.

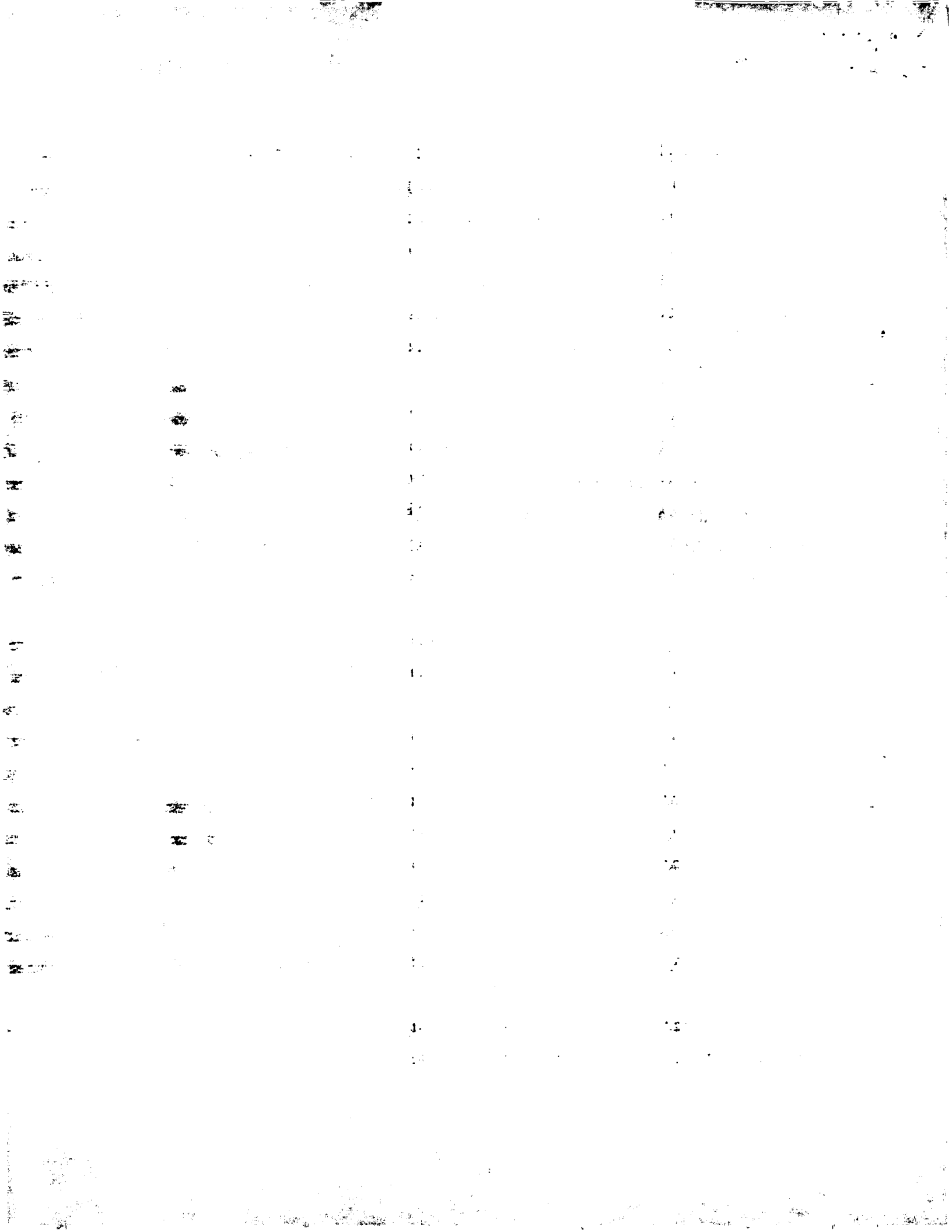
4) Anti-spent Toner Properties

The toners described in the embodiments and comparative examples and a ferrite carrier made by Powdertech were put in a developer box in predetermined amounts, and

stirred and triboelectrically treated for one week, and 5g carrier with adhered toner was measured out. This was placed in soapy water, and the toner electrostatically adhered to the surface was removed, and only the magnetic powder was extracted using a magnet. This magnetic powder was immersed in acetone, and spent toner melt-bonded to the surface was dissolved and removed. A weight change of 0.2% or less after the immersion treatment was graded O, 0.2~0.5% was graded Δ, and 0.5% or more was graded X.

5) Anti-offset Properties

The toners prepared with the respective formulations were each used for copying onto recycled paper at a rate of 10 copies/minute for copying speed and a temperature range of 90~180°C as the fixing temperature, with the temperature raised in 10°C increments, and the non-image areas of the copy samples were measured for printing density using a Macbeth reflection densiometer. Print density 0.2 or less (the paper's print density = 0.15) was considered anti-offset. When the different between the upper and lower limit of temperatures without offset was 0°C it was graded X, 1-20°C was graded Δ, 21-40°C was graded O, and 40°C or more was graded OO.



CLAIMS

1. A toner for electrostatic image development toner whose main components are binder resin, colorant, functional additive, and charge control agent, wherein said binder resin includes at least a polyolefin resin having a cyclic structure, and the polyolefin resin having a cyclic structure consists of a resin or resin fraction having a number-average molecular weight (M_n) less than 7,500 as measured by GPC and a resin or resin fraction having a GPC number-average molecular weight of 7,500 or higher, and moreover, in this polyolefin resin having a cyclic structure the content of a resin or resin fraction having an intrinsic viscosity (i.v.) ≥ 0.25 dl/g and a number-average molecular weight (M_n) of 7,500 or higher as measured by GPC and a weight-average molecular weight (M_w) of 15,000 or higher is less than 50 wt.% based on the whole binder resin.
2. The toner for electrostatic image development recited in claim 1, wherein 1~100 weight parts polyolefin resin having a cyclic structure is combined with 99~0 weight parts polyester resin, epoxy resin, polyolefin resin, vinyl acetate resin, vinyl acetate copolymer, styrene-acrylic resin, or other acrylic resins individually or as mixtures thereof.
3. The toner for electrostatic image development recited in claim 1 or 2, wherein the polyolefin resin having a cyclic structure has at least one polar functional group.
4. The toner for electrostatic image development recited in claim 3, wherein the polyolefin resin having a cyclic structure has at least one polar functional group selected from the group consisting of a carboxyl group, hydroxyl group, and amino group.
5. The toner for electrostatic image development recited in any of claims 1 through 4, wherein the polyolefin resin having a cyclic structure is an ionomer.
6. The toner for electrostatic image development recited in any of claims 1 through 4, wherein the polyolefin resin having a cyclic structure has a crosslinked structure.
7. The toner for electrostatic image development recited in claim 6, wherein the polyolefin resin having a cyclic structure is crosslinked by a diene, ester, amide, sulfide, or ether.
8. The toner for electrostatic image development recited in any of claims 1 through 7, wherein at least one type of polar wax is used as a functional additive.

9. The toner for electrostatic image development recited in claim 8, wherein at least one type of polar wax selected from among amide wax, carnauba wax, higher fatty acids and their esters, higher fatty acid metal soaps, partially saponified higher fatty acid esters, and higher fatty acid alcohols is used as a functional additive.
10. The toner for electrostatic image development recited in any of claims 1 through 7, wherein at least one type of nonpolar wax is used as a functional additive.
11. The toner for electrostatic image development recited in claim 10, wherein at least one type of nonpolar wax selected from among polyolefin wax or paraffin wax is used as a functional additive.
12. The toner for electrostatic image development recited in any of claims 1 through 11, wherein the polyolefin resin having a cyclic structure constituting the binder resin includes resin or resin fractions with three or more separate molecular weight ranges in terms of number-average molecular weight (M_n) as measured by GPC: less than 7,500, from that or higher to less 25,000, and 25,000 or higher.
13. A wet-dry [toner] containing 30~50 wt.% polymer solid component containing 0.5~5 wt.% charge control agent, 1~10 wt.% wax, 0.1~2 wt.% aerosol silica, 1~10 wt.% pigment and 85~95 wt.% binder resin, and 50~70 wt.% electrolytic solution.
14. A liquid toner containing 30~50 wt.% of a mixture containing 0.5~1.5 wt.% carbon black, 0.5~1.5 wt.% charge control agent, and 85~95 wt.% binder resin, and 50~70 wt.% electrolytic solution.



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 G03G 9/087, 9/08, 9/12</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/29783</p> <p>(43) 国際公開日 1998年7月9日(09.07.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04848</p> <p>(22) 国際出願日 1997年12月25日(25.12.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/348546 1996年12月26日(26.12.96)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ヘキスト リサーチ アンド テクノロジー株式会社 (HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY JAPAN LIMITED)[JP/JP] 〒350-11 埼玉県川越市南台一丁目3番2号 Saitama, (JP)</p> <p>(72) 発明者: および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 西岡寿己(NISHIOKA, Toshimi)[JP/JP] 〒565-0854 大阪府吹田市桃山台三丁目2番2号 Osaka, (JP) 福沢純一(FUKUZAWA, Junichi)[JP/JP] 〒227-0067 神奈川県横浜市青葉区松風台25-7 Kanagawa, (JP) 中村 徹(NAKAMURA, Toru)[JP/JP] 〒270-1164 千葉県我孫子市つくし野三丁目13-201 Chiba, (JP) 新井 智(ARAI, Satoshi)[JP/JP] 〒133-0052 東京都江戸川区東小岩五丁目17番10号 Tokyo, (JP) 法元琢也(HOGA, Takuya)[JP/JP] 〒336-0932 埼玉県浦和市市中尾309-38 Saitama, (JP) 荒井雅之(ARAI, Masayuki)[JP/JP] 〒361-0037 埼玉県行田市下忍611-2 Saitama, (JP)</p>		<p>ランド、ホルスト・トーレ(LAND, Horst-Tore)[DE/DE] 65719 オフハイム アム オーベルトール 30 Hofheim, (DE) オザン、フランク(OSAN, Frank)[DE/DE] デー-65779 ケルクハイム イン タウヌス ハッテルスハイマー シュ トラーセ 29 Kelkheim in Taunus, (DE) ヴェーアマイスター、トーマス (WEHRMEISTER, Thomas)[DE/DE] デー-6528 リュッセルスハイム フランクフルター シュトラーセ 12 Rüsselsheim, (DE)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 江崎光史, 外(ESAKI, Koushi et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門二丁目8番1号 虎の門電気ビル5F Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: TONER FOR ELECTROSTATIC IMAGE DEVELOPMENT CONTAINING POLYOLEFIN RESIN HAVING CYCLIC STRUCTURE</p> <p>(54) 発明の名称 環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含む静電荷像現像用トナー</p> <p>(57) Abstract A toner for electrostatic image development which has a wide nonoffset temperature range sufficient for practical use and can attain sufficient fixability even in high-speed copying. The toner comprises mainly a binder resin, a colorant, a functional additive, and a charge control agent. The binder resin comprises one or more polyolefin resins which have cyclic structures and consist of a resin or resin fraction having a number-average molecular weights (M_n) smaller than 7,500 as measured by GPC and another resin or resin fraction having a GPC number-average molecular weight of 7,500 or higher. In the polyolefin resin having a cyclic structure, the content of a resin or resin fraction having an intrinsic viscosity (i.v) of 0.25 dl/g or higher, a GPC number-average molecular weight (M_n) of 7,500 or higher, and a GPC weight-average molecular weight (M_w) of 15,000 or higher is lower than 50 wt.% based on the whole binder resin.</p>		

実用化に供される充分広い非オフセット温度幅を示し、高速複写の際でも十分な定着性を達成できる静電荷像現像用トナーの提供

【解決手段】 結着樹脂、着色剤、機能付与剤および電荷制御剤を主成分とする現像用トナーにおいて、該結着樹脂が、少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、このポリオレフィン樹脂がGPCにより測定した数平均分子量(M_n)が7500未満の範囲の樹脂または樹脂フラクション、前記数平均分子量が7500以上の範囲の樹脂または樹脂フラクションとで組成されており、しかもこの環状構造を有するポリオレフィン樹脂のうち、極限粘度(i. v) が $\geq 0.25 \text{dl/g}$ で、かつGPC法による測定において数平均分子量(M_n)が7500以上で重量平均分子量(M_w)が15000以上の樹脂または樹脂フラクションが、該結着樹脂全体に対し、50重量%未満含まれるものを用いることによって解決される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	ST	セント・ヘレナ
AT	オーストリア	GB	英国	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AU	オーストラリア	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GH	ガナ	MD	モルドバ	TM	トルクメニスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GM	ギニア	MG	マダガスカル	TT	トリニダード・トバゴ
BB	ババルバドス	GN	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア共和国	UA	ウクライナ
BE	ベルギー	GR	ギリシャ	ML	マリ	UG	ウガンダ
BG	ブルガリア	GU	グアム	MN	モンゴル	US	米国
BJ	ベナン	DE	ドイツ	MR	モーリタニア	UY	ウルグアイ
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MW	マラウイ	VN	ベトナム
BS	バハマ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	ZW	ジンバブエ
CA	カナダ	IT	イタリア	NE	ニジェール		
CC	中央アフリカ共和国	JP	日本	NL	オランダ		
CF	中央アフリカ共和国	KE	ケニア	NO	ノルウェー		
CG	コンゴ	KR	韓国	NZ	ニュージーランド		
CH	スイス	KW	クウェート	PL	ポーランド		
CN	中国	LA	ラオス	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	LC	セント・ルシア	RO	ルーマニア		
CY	キプロス	LI	リヒテンシュタイン	RU	ロシア		
CZ	チェコ	LS	レソト	SE	スウェーデン		
DE	ドイツ			SG	シンガポール		
DK	デンマーク			SI	スロベニア		
EE	エストニア			SK	スロバキア		
				SL	シエラレオネ		

明細書

環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含む静電荷像現像用トナー

本発明は、静電荷像現像用トナーに関し、詳しくは、乾式一成分磁性トナー、乾式一成分非磁性トナー、乾式二成分トナー、乾式重合トナー、液乾式トナー及び液体トナーを定着させる際、トナースペント防止効果、定着性、透明性の良好な且つ画像鮮明性に優れたトナーに関するものである。

また、本発明は、複写機、プリンター、ファックス、カラー複写機、カラーレーザー複写機、カラーレーザープリンター、電子写真式高速印刷機に応用される前記トナーに関するものである。

静電荷像現像式複写機及びプリンターに関しオフィスオートメーション化の広がり背景に高品位な即ち鮮明且つ、光透過性、定着性の良い複写画像の要請が益々高まりつつある。

こうした状況下、発明者らは、本願出願時に未公開の特願平7年第354063号(平成7年12月29日出願)により、加熱ローラ一定着型静電荷像現像式複写機及びプリンターのトナー用結着樹脂として、環状構造を有するポリオレフィン樹脂を用いることにより、しかも高粘度の前記ポリオレフィン樹脂を結着樹脂全体中に50重量%未満含有させることにより、前記問題点が解決又は改善され、定着性、光透過性、耐スペントトナー性に優れた鮮明な高品質の複写画像を得ることができ、特にカラートナーに使用したときにその特徴が発揮されることを述べた。

しかし乍ら、前記発明に於いては、実用化に供される充分広い非オフセット温度幅が得難く、更には複写速度の更なる高速化に対応すべく、高速時での十分な定着性が得られ難い欠点があった。

又、トナー像を普通紙もしくはOHPフィルム等に定着する際に、加熱ローラ一定着、加熱ベルト定着、圧力定着、輻射放熱定着、フラッシュ定着など各種定着方法が採用されているが、近年エナジースター規制に象徴される省エネルギーの要請が高まり、低温度、低圧力で定着可能なトナーの開発要請が強まっている

。その為従来のスチレン・アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、或は特願平 7 年第 3 5 4 0 6 3 号に記載された環状構造を有するポリオレフィン樹脂の熱特性、機械特性では現状以下の低温度、低圧力に対応が不可能であり、それら樹脂の熱特性を改良すると他方でトナーの保存安定性が劣化する欠点があった。

因みに、静電荷像現像式複写機及びプリンターにおけるトナーの一般的な処方
は表 1 に示される。

(表 1) トナーの一般的な処方

(単位: 重量%)

	結着樹脂	着色剤	電荷 調整剤	機能 付与剤	磁性粉	溶剤
乾式二成分系	50～100	0～20	0～10	0～20	-	-
乾式非磁性一成分系	50～100	0～20	0～10	0～20	-	-
乾式磁性一成分系	0～100	0～20	0～10	0～20	0～60	-
乾式重合系	50～100	0～20	0～10	0～20		
液乾式トナー	15～50	0～10	0～5	0～10	-	50～70
液体トナー	15～50	0～10	0～5	0～10	-	50～70

本発明の課題は、特願平 7 年第 3 5 4 0 6 3 号で達成された効果に加え、実用化に供される充分広い非オフセット温度幅を示し、高速複写の際でも十分な定着性を達成でき、その結果として静電荷像現像式複写機及びプリンターの複写画像のより高品位な、即ち定着性、光透過性、鮮明性に優れた乾式二成分系、乾式非磁性一成分系、乾式磁性一成分系、乾式重合系、液乾式系、及び液体トナー現像剤におけるトナーを提供することである。

この課題は、結着樹脂として少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、この環状構造を有するポリオレフィン樹脂はGPCにより測定した数平均分子量（ M_n ）が7500未満の範囲の樹脂または樹脂フラクションと、前記数平均分子量が7500以上の範囲の樹脂または樹脂フラクションとで組成されており、しかもこの環状構造を有するポリオレフィン樹脂のうち、極限粘度（i. v.） ≥ 0.25 dl/gで、DIN 53461-B法による熱変形温度（HDT）が70℃以上であって、かつGPC法による測定において数平均分子量（ M_n ）が7500以上で重量平均分子量（ M_w ）が15000以上の樹脂または樹脂フラクションが、該結着樹脂全体に対し、50重量%未満含まれることを特徴とする結着樹脂を使用することによって解決される。

従って本発明は、結着樹脂、着色剤、機能付与剤（一般的には離型剤としてのワックス）および電荷調整剤を主成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、該結着樹脂が前記環状構造を有するポリオレフィン樹脂を前記条件で含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

ここで用いる環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等の α -オレフィン（広義には非環式オレフィン）とシクロヘキセン、ノルボルネン、テトラシクロドデカン（TCD）およびジシクロペンタジエン（DCPD）の様な少なくとも一つの二重結合を持った環式および／または多環式化合物との共重合体であり、無色透明でかつ高い光透過率を有する。この環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、例えばメタロセン触媒、チグラー系触媒およびメタセシス重合（metathesis polymerization）、すなわち二重結合開放（double bond opening）および開環重合反応、のための触媒を用いた重合法により得られた重合体である。

この環状構造を有するポリオレフィン樹脂の合成例としては特開平5-339327号公報、特開平5-9223号公報、特開平6-271628号公報、ヨーロッパ特許出願公開（A）第203799号明細書、同第407870号明細書、同第283164号明細書、同第156464号明細書および特開平7-253315号公報などに開示されている。これらによると、シクロオレフィンの1種類以上のモノマーを場合によっては1種類の非環式オレフィンモノマーと

ー78～150℃、特に好ましくは20～80℃および圧力0.01～64バー
ルでアルミノキサンなどの共触媒と例えばジルコニウムあるいはハフニウムより
成るメタロセンの少なくとも1種類から成る触媒の存在において重合すること
により得られる。他の有用な重合体はヨーロッパ特許出願公開（A）第31726
2号に記載されており、水素化重合体およびスチレンとジシクロペンタジエンと
の共重合体も使用できる。

脂肪族—または芳香族炭化水素の不活性炭化水素にメタロセン触媒が溶解され
た状態は、メタロセン触媒が活性化されるため、例えばメタロセン触媒をトルエ
ンに溶かし、溶剤中で予備活性および反応が行われる。

COCの重要な性質は軟化点、融点、粘度、誘電特性、アンチオフセット・ウ
ィンドウ（anti offset window）および透明度である。こ
れらはモノマー／コモノマー、コポリマー中のモノマー相互の比、分子量、分子
量分布、ハイブリッドポリマー、ブレンドおよび添加物の選択によって有利に調
整することができる。

また、非環式オレフィンとシクロオレフィンの反応仕込モル比は、目的とする
環状構造を有するポリオレフィン樹脂により、広い範囲で変化させることができ
、好ましくは50：1～1：50で、特に好ましくは20：1～1：20に調整
される。

共重合成分が非環式ポリオレフィンとしてエチレン、シクロオレフィンとして
ノルボルネンの計2種類の化合物を仕込んで反応させる場合、反応生成物の環状
ポリオレフィン樹脂のガラス転移点（Tg）は、これらの仕込割合に大きく影響
され、ノルボルネンの含有量を増加させると、Tgも上昇する傾向にある。例え
ばノルボルネンの仕込組成比を約60重量%にすると、Tgはほぼ60～70℃
となる。

数平均分子量の如き物性値は、文献から公知の様に調整される。

本発明で使用される無色透明で光透過率の高い環状構造を有するポリオレフィ
ン樹脂は、GPCにて測定した数平均分子量が7500未満、好ましくは100
0から7500未満、より好ましくは3000から7500未満、重量平均分子
量が15000未満、好ましくは1000から15000未満、より好ましくは

4000～15000未満の範囲にあり、 $i.v.$ （極限粘度）が $<0.25 \text{ dl/g}$ であり、 T_g が好ましくは $<70^\circ\text{C}$ である低粘度の樹脂、とGPC法にて測定した数平均分子量が7500以上、好ましくは7500から50000、重量平均分子量が15000以上、好ましくは50000から500000の範囲にあり、 $i.v.$ が $\geq 0.25 \text{ dl/g}$ である高粘度の樹脂との混合物であつてもよいし、あるいはピークが一つの分子量分布を持ち、7500未満の数平均分子量を有する樹脂フラクションと7500以上の数平均分子量を有する樹脂フラクションとを持つか、あるいは二つ以上のピークがあり、その内の少なくとも一つのピークを持つ樹脂フラクションが7500未満の数平均分子量を有しそして他のピークを持つ樹脂フラクションが7500以上の数平均分子量を持っていたりもよい。ここで樹脂フラクションとは、該環状構造を有するポリオレフィン樹脂が種々の数平均分子量等異なる成分の混合物で構成されている場合は、混合前の各樹脂成分で、それ以外の場合は最終合成生成物をGPC法等の適当な手段によって、分別した樹脂区分を言う。なおここで、これらの樹脂フラクションが単分散あるいは単分散に近い場合、 M_n が7500というのは M_w が15000にほぼ相当する。

環状構造を有する高分子量／低分子量のポリオレフィン樹脂は、前記の数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w 、極限粘度 $i.v.$ を有するため、分子量分布の分散度をあらわす尺度として用いられる M_w/M_n が1～2.5と小さいこと、即ち単分散および単分散に近いために、ヒートレスポンス性が速く、定着強度の強いトナーが製造でき、低温度、低圧力で定着可能となるだけでなく、トナーの保存安定性、スペントトナー性や帯電量分布の均一性や帯電・除電効率の一定化を示す電気安定性に寄与している。ここで、特に低粘度の該樹脂が単分散あるいは単分散に近い場合、瞬時に熔融、凝固挙動を示す等のいわゆるトナーとしてのヒートレスポンス性がより優れたものとなり好ましい。

また前記の高～および低粘度の環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、無色透明でかつ高い光透過性を有するもので、例えばアゾ系顔料パーマネントルビンF6B（ヘキスト社製）を添加し、十分に混練の後、プレス機によりシート化したものも、透明性に優れていることが確認されたので、カラートナーへも十分に

応用が可能である。また当該樹脂はD S C法による測定では融解熱が非常に小さく、定着のためのエネルギー消費量が大幅に節減されることも期待できる。

また、高粘度の環状構造を有するポリオレフィン樹脂は、前記の物性を有するため、低粘度の同樹脂の場合と比較して、トナーに構造粘性を付与し、それによりオフセット防止効果、紙やフィルム等被複写基材への接着性を向上させる。

ただし、該高粘度樹脂の使用量は結着樹脂全体に対して50重量%以上となると均一混練性が極度に低下してトナー性能に支障をきたす。つまり、高品位、即ち定着強度の高く、ヒートレスポンスに優れた鮮明な画像が得られなくなる。

本発明の静電荷像現像用トナーは、結着樹脂が少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、しかも前述の低粘度と高粘度の両方を有する前記ポリオレフィン樹脂を用いることにより、非オフセット温度幅が高温、低温両側に広がり、高速複写時の定着性が向上し、且つ、低温、低圧の定着性が同時に改善される。

非オフセット温度幅を低温側に広げるためには、数平均分子量が7500未満の低粘度の前記ポリオレフィン樹脂が寄与し、非オフセット温度幅を高温側に広げるためには、数平均分子量が7500以上の高粘度の前記ポリオレフィン樹脂が寄与するが、ここで、非オフセット温度幅をより効果的に高温側に広げるためには、数平均分子量が20,000以上の高粘度の前記ポリオレフィン樹脂の存在が好ましい。結着樹脂全体に対する環状構造を有するポリオレフィン樹脂の数平均分子量が7500未満、そして7500以上の分子量範囲の含有割合は好ましくは両者とも、結着樹脂全体を100重量部とした時に、0.5重量部以上、より好ましくは両者とも5重量部以上である。なお、ここで両者とも0.5重量部未満の含有量であると、実用的な広いオフセット温度幅が得られ難い。

また、数平均分子量7500未満の低粘度の前記ポリオレフィン樹脂と数平均分子量25,000以上の高粘度の前記ポリオレフィン樹脂からなる環状構造を有するポリオレフィン樹脂の場合、これら低、高粘度成分の樹脂の相溶性を高めるために、数平均分子量7500以上25,000未満の中粘度の環状構造を有するポリオレフィン樹脂を添加することが連続的に非オフセット巾を持たらす点で有効であることが判明した。

つまり、結着樹脂が少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、この環状構造を有するポリオレフィン樹脂類がGPCにより測定したMnが7500未満、7500以上25,000未満および25,000以上の3つの各分子量範囲の樹脂または樹脂フラクションより成る場合も本発明の有利な実施形態である。ここで、前記各分子量範囲を構成する樹脂フラクションとしては、1つ或いは2つのピークを持つ分子量分布を有する樹脂がMn表示で前記3つの各分子量範囲のフラクションに分けられる場合でも良いし、混合等により3つ以上のピークを持つ分子量分布の樹脂が前記各分子量範囲にそれぞれ少なくとも1つの分子量ピークを持つ場合でもよい。

相溶性を高めるため中粘度の前記ポリオレフィン樹脂または樹脂フラクションの割合は、結着樹脂全体を100重量部とした場合に、1重量部以上が好ましく、より好ましくは5重量部以上である。

本発明においては、Mnが7500未満と7500以上の両方の範囲の樹脂または樹脂フラクションで組成されるポリオレフィン樹脂と他の樹脂を混合して結着樹脂として用いたトナーも、高品位、即ち定着強度に優れ、鮮明な画像を実現する。ここで他の樹脂としては、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン系樹脂、酢酸ビニル系共重合体、酢酸ビニル系共重合体、スチレン-アクリル樹脂、または他のアクリル系樹脂のいずれか1つあるいは上記の各ポリマーの混合物またはハイブリッドポリマーがある。この場合、結着樹脂中における環状構造を有するポリオレフィン樹脂とその他の樹脂との使用割合は、結着樹脂全体を100重量部とした場合、前者を1~100、好ましくは20~90、更に好ましくは50~90重量部、後者は99~0、好ましくは80~10、更に好ましくは50~10重量部とするのが好ましい。前者を1重量部未満とした場合には、高品位画像を得ることが困難になる。

環状構造を有するポリオレフィン樹脂にカルボキシル基を導入することにより、他の樹脂との相溶性を良くしたり、顔料の分散性を向上させることができる。更に複写基材である紙やフィルムとの接着性を向上せしめ、定着性の増大がもたらされる。先ず最初に環状構造を有するポリオレフィン樹脂を重合し、その次にカルボキシル基を導入するという二段階の反応方法が有利である。

このカルボキシル基を該樹脂に導入する方法は少なくとも2つある。1つは溶融空気酸化法で樹脂の末端にあるメチル基などのアルキル基を酸化し、カルボキシル基とするものである。ただし、この方法ではメタロセン触媒により合成された環状構造を有するポリオレフィン樹脂の場合、枝分かれがほとんどないので、多くのカルボキシル基を導入することは困難である。他の方法は該樹脂に過酸化物を加え、発生したラジカルの部分に無水マレイン酸、そのエステル、その誘導体、アミドおよび他の極性の不飽和化合物を反応させるものである。この方法の場合、理論的には多くのカルボキシル基を該樹脂上に導入することが可能であるが、導入割合が多くなると樹脂が黄変し、透明性が悪くなる。よって用途をトナーと限定した場合、該樹脂に対し重量比で1～15%の無水マレイン酸を導入するのが好ましい。水酸基、アミノ基を既知の方法により導入することによっても、同様な向上が実現できる。

また、トナーの定着性を向上させるために、環状構造を有するポリオレフィン樹脂に架橋構造を導入することができる。この架橋構造を導入する方法の1つは、非環式オレフィン類、シクロオレフィン類とともに、ノルボルナジエン、シクロヘキサジエン等のジエンモノマーを加え反応させ、三元の環状構造を有するポリオレフィンを得ることによる。この方法により、該樹脂は架橋剤なしでも活性を示す末端を有し、酸化、エポキシ化等公知の化学反応によりあるいは架橋剤を加えることにより架橋構造を有することにより機能化される。

他の方法は、上述のカルボキシル基を導入した環状構造を有するポリオレフィン樹脂に亜鉛、銅、カルシウム等の金属を添加し、次いでスクリー等で混合溶解し、樹脂中に均等に微細粒子として分散させアイオノマーとすることにより架橋構造を与えることである。アイオノマーの技術自体は、例えば靱性を得る目的で、部分的にまたは完全に中和されて二価の金属塩の形態となることができるカルボキシル基を含むエチレンのターポリマーが開示（米国特許第4,693,941号明細書）され、特表平6-500348号公報には、同じ目的において、不飽和カルボン酸のアイオノマーを含むポリエステル樹脂成形体をそのカルボン酸基の約20～80%を亜鉛、コバルト、ニッケル、アルミニウムまたは銅(II)で中和したものが報告されている。

本発明のトナーでは、オフセット防止性を高めるために、公知の機能付与剤を用いるが、さらにこの性能を改善するため、ワックスの添加が有効であると判明した。ここで極性ワックスとして、アミドワックス、カルナバワックス、高級脂肪酸およびそのエステル、高級脂肪酸金属石鹸、部分ケン化高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール、非極性ワックスとしてポリオレフィンワックス、パラフィンワックスから選ばれる少なくとも1種類のワックスを機能付与剤として用いることができる。

即ち、極性ワックスは、非極性である前記ポリオレフィン樹脂に対し、極性の違いにより外滑として働き、又、非極性のポリオレフィンワックスなどは、主にその分子量の低さに起因する表面易移行性のために外滑として機能して、非オフセット性の向上に寄与するものと考えられる。

本発明の静電荷像現像用トナーは、上記結着樹脂に着色剤と電荷調整剤および機能付与剤と必要に応じてその他の添加剤を加え、従来公知の方法、例えば押出成形、混練り、粉碎、分級等の方法によって得ることができ、更に流動化剤、滑剤などが添加される。

この場合、着色剤としては、カーボンブラック、ジアゾイエロー、フタロシアニブルー、キナクリドン、カーミン6B、モノアゾレッド、ペリレン等、従来公知のものを使用することができる。

また、電荷調整剤としては、ニグロシン染料、脂肪酸変性ニグロシン染料、含金属ニグロシン染料、合金属脂肪酸変性ニグロシン染料、3, 5-ジ第三ブチルサリチル酸のクロム錯体、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタン染料、アゾクロム錯体等、従来公知のものを使用することができる。

更に、本発明のトナーには、コロイダルシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン等の流動化剤や、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸バリウム等の脂肪酸金属塩からなる滑剤を添加することもできる。

本発明のトナーは乾式一成分磁性トナー、乾式一成分非磁性トナー、乾式二成分トナー、乾式重合トナー、液乾式トナーおよび液体トナーとして使用することができる。更に、本発明は、複写機、プリンター、ファックス、電子写真式高速印刷機にまたフルカラートナーとしてカラー複写機、カラーレーザー複写機、カ

ラーレーザープリンターに応用できる。

実施例

以下に、実施例、比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

本発明で使用される環状構造を有するポリオレフィン樹脂についての物性の測定法は以下の通りである：

分子量測定のためのGPC測定条件

分子量換算方法：標準ポリエチレン使用

使用カラム：JORDI-SAEULE 500×10 LINEAR

移動相：1，2-ジクロロベンゼン（135℃）

（流速 0.5 mL/分）

検出器：示差屈折計

極限粘度の測定法：デカリン100 mLに該樹脂1.0 gを均等に溶解させたときの、135℃における固有粘度

（トナーの調製方法1）

乾式非磁性一成分及び乾式二成分系；電荷調整剤（ヘキスト社製、コピーチャージNX）1重量%、アミドワックス（日本精化社製、BNT）4重量%、煙霧質シリカ（ワッカーケミー社製、HDK-H2000）0.5重量%、着色剤としてのマゼンタ顔料（ヘキスト社製、パーマネントルピンF6B）5重量%および結着樹脂としては89.5重量%を混合し、二本ロールにて130℃で熔融混練した後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10 μmに調製してトナーを作成した。

（トナーの調製方法2）

乾式磁性一成分系；磁性粉（チタン工業社製、BL100）40重量%、電荷調整剤（ヘキスト社製、コピーチャージNX）1重量%、ワックス（日本精化社製、BNT）4重量%、煙霧質シリカ（ワッカーケミー社製、HDK-H2000）0.5重量%、体質顔料および構造粘性改良剤としての炭酸カルシウム（白石カルシウム社製）2.0重量%および結着樹脂としては52.5重量%を混合し、二本ロールにて150℃で熔融混練した後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10 μmに調製してトナーを

作成した。

(トナーの調整方法3)

乾式重合系；電荷調整剤（ヘキスト社製、コピーチャージNX）1重量％、ワックス（日本精化社製、BNT）4重量％、煙霧質シリカ（ワッカーケミー社製、HDK-H2000）0.5重量％、着色剤としてのマゼンタ顔料（ヘキスト社製、パーマネントルビンF6B）5重量％を結着樹脂の重合時に結着樹脂89.5重量％に相当するモノマー成分に機械分散混合し、界面重合法により平均粒径約10 μ mに調製してトナーを作成した。

(トナーの調整法4)

液乾式系；乾式重合系の処方で得られたトナー40重量％と電解液（エクソン社製、アイソパーH）60重量％を混合し、サンドミルにて混練しトナーを作成した。

(トナーの調製方法5)

液体トナー；着色剤としてカーボンブラック（三菱化学社製、MA-7）1重量部、電荷調整剤（ヘキスト社製、リフレックスブルーR51）0.5重量部および結着樹脂としては98.5重量部を40重量％と電解液（エクソン社製、アイソパーH）60重量％を混合し、サンドミルにて混練しトナーを作成した。

表1

実施例又は 比較例No.	トナーの 調整方法	結着樹脂の処方			
		サンプルNo.	重量%	サンプルNo.	重量%
実施例1	1及び3	1	89.5	—	—
実施例2	1及び3	1	60	2	29.5
実施例3	1及び3	1	60	7	29.5
実施例4	1及び3	3	89.5	—	—
実施例5	1及び3	3	60	7	29.5
実施例6	1及び3	5	89.5	—	—

実施例 7	1 及び 3	5	60	7	29.5
実施例 8	1 及び 3	1	60	2	14.5
				9	15
実施例 9	2	1	52.5	—	—
実施例 10	2	1	30	2	22.5
実施例 11	2	1	30	7	22.5
実施例 12	2	1	30	8	22.5
実施例 13	2	3	52.5	—	—
実施例 14	2	3	30	7	22.5
実施例 15	2	3	30	8	22.5
実施例 16	2	5	52.5	—	—
実施例 17	2	5	30	7	22.5
実施例 18	2	5	30	8	22.5
実施例 19	2	1	30	2	11
	2			9	11.5
実施例 20	4 及び 5	1	39.4	—	—
実施例 21	4 及び 5	1	24	2	15.4
実施例 22	4 及び 5	1	24	7	15.4
実施例 23	4 及び 5	1	24	8	15.4
実施例 24	4 及び 5	3	39.4	—	—
実施例 25	4 及び 5	3	24	7	15.4
実施例 26	4 及び 5	3	24	8	15.4
実施例 27	4 及び 5	5	39.4	—	—
実施例 28	4 及び 5	5	24	7	15.4
実施例 29	4 及び 5	5	24	8	15.4
実施例 30	4 及び 5	1	24	2	7.4
				9	8
比較例 1	1 及び 3	7	89.5	—	—
比較例 2	1 及び 3	8	89.5	—	—

比較例 3	2	7	52.5	—	—
比較例 4	2	8	52.5	—	—
比較例 5	4 及び 5	7	39.4	—	—
比較例 6	4 及び 5	8	39.4	—	—

表 2 に本発明に使用した環状構造を有するポリオレフィン樹脂の基本物性を示す。

表 2 : 基本物性

サンプルNo	名称	Mw	Mn	i. v.	HDT	Mw/Mn	Tg
1	MT 845	6250	3350	0.19	< 70	1.9	61
2	MT 854	66100	27700	1.39	≥ 70	2.4	66
3	T-745' -MO	6800	3400	<0.25	< 70	2.0	78
5	T-745' -CL	12000	3900	<0.25	< 70	3.5	76
7	タフトン NE 2155: 花王社製、ポリエステル樹脂						
8	MC 100 : 日本カーバイド工業、スチレンアクリル樹脂						
9	MT849	40100	22200	0.7	≥ 70	1.8	65
10	T-745	7000	3800	0.19	< 70	1.8	68

Tg : ガラス転移点

サンプルNo. 1 (MT 845)、No. 2 (MT 854)、No. 9 (MT

849) は環状構造を有するポリオレフィン樹脂であり、それぞれ低粘度、高粘度、中粘度のものである。

サンプルNo. 3 (T-745'-MO) : エチレン、ノルボルネンの二元共重合体であるサンプルNo. 10 (T-745) に過酸化物とT-745に対し重量比で7%の無水マレイン酸を反応させ、カルボキシル基を導入したものの。

サンプルNo. 5 (T-745'-CL)、カルボキシル基を導入したサンプルNo. 3 (T-745'-MO) のカルボキシル基の約70%を亜鉛で中和し、アイオノマーとしたもの。

タフトンNE2155 : $T_g = 65^\circ\text{C}$

MC100 : $T_g = 69^\circ\text{C}$ 、 $M_w = 53000$ 、 $M_n = 23000$ 、 $M_w/M_n = 2.3$

上記トナー調製法1、2、3にて調製されたトナーを市販の電子写真複写機（キャノン社製PC100）に入れて性能試験を行った。

次にトナー調製法4、5にて調製されたトナーを市販の電子写真複写機（リコー社製FT400i）に入れて性能試験を行った。その結果を表3にまとめて示した。

表 3

	定着性 10枚／分	画像鮮明度		光透過性 624nm	スペント トナー性	非オフセ ット性
		細線 解像力	グレー スケール			
実施例 1	○	○	○	○	○	△
実施例 2	○	○	○	○	○	○
実施例 3	○	△	△	△	△	△
実施例 4	◎	○	○	○	○	△
実施例 5	◎	○	○	○	○	△

実施例 6	◎	○	○	○	○	○
実施例 7	◎	△	△	△	△	○
実施例 8	◎	○	○	○	○	◎
実施例 9	○	○	○	—	○	△
実施例 10	○	○	○	—	○	○
実施例 11	○	○	○	—	△	△
実施例 12	○	○	○	—	△	△
実施例 13	◎	○	○	—	○	△
実施例 14	◎	○	○	—	○	△
実施例 15	◎	○	○	—	○	△
実施例 16	◎	○	○	—	○	○
実施例 17	◎	○	○	—	△	○
実施例 18	◎	○	○	—	△	○
実施例 19	◎	○	○	○	○	◎
実施例 20	○	○	○	—	○	△
実施例 21	○	○	○	—	○	○
実施例 22	○	○	○	—	—	△
実施例 23	○	○	○	—	—	△
実施例 24	◎	○	○	—	—	△
実施例 25	◎	○	○	—	—	△
実施例 26	◎	○	○	—	—	△
実施例 27	◎	○	○	—	—	○
実施例 28	◎	○	○	—	—	○
実施例 29	◎	○	○	—	—	○
実施例 30	◎	○	○	○	○	◎
比較例 1	×	△	△	○	×	×
比較例 2	×	×	×	×	×	×
比較例 3	×	○	○	—	×	×
比較例 4	×	○	○	—	×	×

比較例 5	×	○	○	—	×	×
比較例 6	×	○	○	—	×	×

実施例 1～8、20～30 および比較例 1、2、5、6 においては、2通りのトナー調整方法を用いているが、トナー組成および樹脂骨格が共通であるため、評価項目での結果は同一である。

評価方法と判定基準

1) 定着性

それぞれの処方にて調製したトナーを用い、複写速度と定着温度とを10枚／分、110～140℃の範囲でいずれも10℃刻みで再生紙に複写した試料をサザーランド社製の耐磨耗性試験機を利用して消しゴムで10回摩擦した。その際の荷重は40 g / cm²であった。その試料をマクベス式反射濃度計にて印字濃度を測定した。各温度での測定値が1つでも65%未満であった場合を×、65以上75%未満を△、75%以上85%未満を○、85%以上を◎とした。

2) 画像鮮明度

それぞれの処方にて調整したトナーを用いて再生紙に複写した資料をデータクレスト社製の画像見本によって測定した。複写画像の細線解像力及びグレースケールを判定基準とし、細線解像力が200ドット／インチ以下を×、201～300ドット／インチを△、301ドット／インチ以上を○とした。また、グレースケールに関しては画像見本と複写画像との間の反射濃度比が各グレースケールのステップ毎で65%未満を×、65以上75%未満を△、75%以上を○とした。

3) 光透過性

実施例、比較例の処方にて調整したマゼンタ色トナーを用い、各々膜厚100 μmのシート状サンプルを作成した。当該シートサンプルの光透過性を624 nmにピークを持つ分光フィルターを用い測定した。624 nmにおける透過率8%未満を×、8以上11%未満を△、11%以上を○とした。

4) 耐スペントトナー性

現像剤ボックスの中に実施例、比較例に記載したトナーとパウダーテック社製

フェライトキャリアーを所定量入れ、1週間撹拌・摩擦処理したトナー付着キャリアーを5g計り取る。それを石鹼水に入れて、静電気にて表面付着したトナーを除去し、マグネットにてキャリアー磁性粉のみを取り出す。その磁性粉をアセトン中に浸漬し、表面融着のスペントトナーを溶解除去し、浸漬処理前後の重量変化が0.2%以下を○、0.2～0.5%を△、0.5%以上を×とした。

5) 非オフセット性

それぞれの処方にて調製したトナーを用い、複写速度と定着温度とを10枚/分、90～180℃の範囲でいずれも10℃刻みで再生紙に複写した試料の非画像部分の印字濃度をマクベス式反射濃度計で測定した。印字濃度が0.2以下（紙の印字濃度＝0.15）の時を非オフセットとし、非オフセットの上下限温度差が、0℃を×、1～20℃を△、21～40℃を○、40℃以上を◎とした。

請求の範囲

1. 結着樹脂、着色剤、機能付与剤および電荷調整剤を主成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、該結着樹脂が少なくとも環状構造を有するポリオレフィン樹脂を含み、この環状構造を有するポリオレフィン樹脂はGPCにより測定した数平均分子量 (M_n) が7500未満の範囲の樹脂または樹脂フラクションと、前記数平均分子量が7500以上の範囲の樹脂または樹脂フラクションとで組成されており、しかもこの環状構造を有するポリオレフィン樹脂のうち、極限粘度 ($i.v.$) ≥ 0.25 dl/gで、かつGPC法による測定において数平均分子量 (M_n) が7500以上で重量平均分子量 (M_w) が15000以上の樹脂または樹脂フラクションが、該結着樹脂全体に対し、50重量%未満含まれることを特徴とする静電荷像現像用トナー。
2. 環状構造を有するポリオレフィン樹脂1～100重量部に、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、酢酸ビニル系共重合樹脂、スチレンアクリル樹脂、又は他のアクリル系樹脂のいずれか1つ又はその混合物からなる他の樹脂を99～0重量部配合した結着樹脂であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。
3. 環状構造を有するポリオレフィン樹脂が少なくとも1つの極性の官能基を持つ請求項1または2に記載の静電荷像現像用トナー。
4. 環状構造を有するポリオレフィン樹脂がカルボキシル基、水酸基およびアミノ基より成る群から選択される少なくとも1つの極性の官能基を持つ請求項3に記載の静電荷像現像用トナー。
5. 環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、アイオノマーである請求項1～4項の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。
6. 環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、架橋された構造を有するものであることを特徴とする請求項1～4の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。
7. 環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、ジエン、エステル、アミド、スルフィドまたはエーテルによって架橋された構造を有する請求項6に記載の静電荷像現像用トナー。

8. 少なくとも1種類の極性ワックスを機能付与剤として用いる請求項1～7の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。

9. アミドワックス、カルナバワックス、高級脂肪酸及びそのエステル、高級脂肪酸金属石鹸、部分ケン化高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコールから選ばれた少なくとも1種類の極性ワックスを機能付与剤として用いる請求項8に記載の静電荷像現像用トナー。

10. 少なくとも1種類の非極性ワックスを機能付与剤として用いる請求項1～7の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。

11. ポリオレフィンワックスまたはパラフィンワックスから選ばれた少なくとも1種類の非極性ワックスを機能付与剤として用いる請求項10に記載の静電荷像現像用トナー。

12. 結着樹脂を構成する環状構造を有するポリオレフィン樹脂が、GPCにより測定した数平均分子量(Mn)で7500未満、それ以上で25,000未満および25,000以上の3つ以上の分子量範囲を持つ樹脂または樹脂フラクションを含有する請求項1～11の何れか一つに記載の静電荷像現像用トナー。

13. 0.5～5重量%の電荷調整剤、1～10重量%のワックス、0.1～2重量%の煙霧質シルカ、1～10重量%の顔料および85～95重量%の結着樹脂を含有する30～50重量%の固形分含有量の重合系と50～70重量%の電解質溶液を含有する液乾式系。

14. 0.5～1.5重量%のカーボンブラック、0.5～1.5重量%の電荷調整剤および85～95重量%の結着樹脂を含有する30～50重量%の混合物と50～70重量%の電解質溶液を含有する液体トナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ G03G9/087, G03G9/08, G03G9/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ G03G9/087, G03G9/08, G03G9/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-27714, A (Xerox Corp.), February 4, 1994 (04. 02. 94) & US, 5324616, A	1-12
Y	JP, 46-6157, B (Ricoh Co., Ltd.), February 16, 1971 (16. 02. 71), Column 1, lines 22 to 26 (Family: none)	13
Y	JP, 6-214431, A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), August 5, 1994 (05. 08. 94), Column 4, line 42 to column 5, line 7 ; column 7, lines 2 to 22 (Family: none)	13, 14
Y	JP, 6-41402, A (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), February 15, 1994 (15. 02. 94), Column 8, lines 9 to 13 ; column 7, lines 13 to 28 (Family: none)	14
Y	JP, 6-19220, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), January 28, 1994 (28. 01. 94), Claim 1 (Family: none)	14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later than
the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority
date and not in conflict with the application but cited to understand
the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such combination
being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
March 12, 1998 (12. 03. 98)

Date of mailing of the international search report
March 24, 1998 (24. 03. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G03G9/087 G03G9/08 G03G9/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G03G9/087 G03G9/08 G03G9/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 6-27714, A (ゼロックスコーポレーション) 4. 2月1994 (04. 02. 94) & US, 5324616, A	1-12
Y	J P, 46-6157, B (株式会社リコー) 16. 2月. 19 71 (16. 02. 71) 第1欄22-26行 (ファミリーなし)	13
Y	J P, 6-214431, A (新日鐵化学株式会社) 5. 8月. 1994 (05. 08. 94) 第4欄42行-第5欄7行、第7欄 2-22行 (ファミリーなし)	13, 14
Y	J P, 6-41402, A (大日本インキ化学工業株式会社) 1 5. 2月. 1994 (15. 02. 94) 第8欄9-13行、第7 欄13-28行 (ファミリーなし)	14
Y	J P, 6-19220, A (大日本印刷株式会社) 28. 1月. 1994 (28. 01. 94) 特許請求の範囲第1項 (ファミリー	14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 03. 98

国際調査報告の発送日

24.03.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 彌一

2C

7132

電話番号 03-3581-1101 内線 3223

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	なし)	